

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-7288

⑬ Int.Cl.⁹

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)1月14日

C 07 D 487/22
C 09 B 47/00

8314-4C
7537-4H

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 テトラピラジノボルフィラジン誘導体

⑯ 特 願 平1-219865

⑰ 出 願 平1(1989)8月25日

優先権主張 ⑱ 平1(1989)2月10日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 平1-32143

㉑ 平1(1989)3月24日 ㉒ 日本(JP) ㉓ 特願 平1-73154

㉔ 発 明 者 長 崎 文 彦 神奈川県小田原市高田字柳町345 日本曹達株式会社小田原研究所内

㉕ 発 明 者 波 多 野 裕 美 神奈川県小田原市高田字柳町345 日本曹達株式会社小田原研究所内

㉖ 発 明 者 高 橋 弘 神奈川県小田原市高田字柳町345 日本曹達株式会社小田原研究所内

㉗ 出 願 人 日本曹達株式会社 東京都千代田区大手町2丁目2番1号

㉘ 代 理 人 弁理士 横山 吉美 外1名

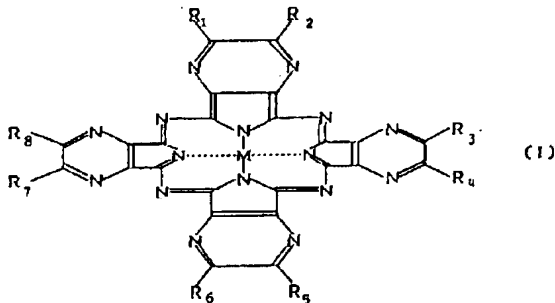
明 細 書

1. 発明の名称

テトラピラジノボルフィラジン誘導体

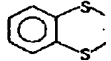
2. 特許請求の範囲

(I) 一般式 (I)



(式中 R₁ ~ R₈ は同一又は相異って、水素、ハロゲン原子、アミノ基、置換フェニル基、置換フリル基、置換されていてよいチエニル基、置換されていてよいフエノキシ基、置換されていて

よいアルキルオキシ基、置換されていてよいフェニルチオ基、置換されていてよいアルキルチオ基、又は R₁ と R₂、R₃ と R₄、R₅ と R₆、R₇ と R₈ がそれぞれ一緒になって

もしくは  (いずれも置換されていてよい。)なる基を示す。ただし R₁ ~ R₈ がすべて水素ではない。

M は水素(2H)、金属、金属酸化物、金属水酸化物、アシル金属、アルコキシ金属、シロキシ金属又は金属ハロゲン化物を示す。)で表わされるテトラピラジノボルフィラジン誘導体。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は新規なテトラピラジノボルフィラジン誘導体に関する。本発明の誘導体は安定で近赤外線に対して強い吸収を持ち置換基を選ぶことにより一般の有機溶媒に対し、高い溶解性を持たせる事が出来るため、光学的記録用媒体、電子写真、レーザープリンタ用感光材料、酸化還元触媒或い

は花卉、切花、食品の鮮度維持剤等として利用することが出来る。

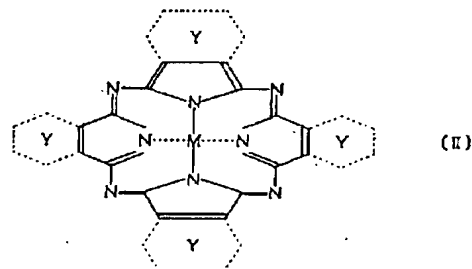
(従来の技術)

従来近赤外光ないし可視光を吸収する材料であるシアニン系色素、スクアリリウム系色素、ナフトキノン系色素、フタロシアニン系色素は光学的記録媒体、電子写真、レーザープリンター等への応用が期待されているが、フタロシアニン色素が耐久性および近赤外線ないし、可視光の吸収性能において最も優れ、従来より種々検討されている。特に近年においてはレーザー光に高感度に感応するフタロシアニン色素が光学的記録材料、レーザープリンター用感光材料として期待され、種々の新しい構造が提案されている。それらの一例を挙げるとフタロシアニンのベンゼン環に溶剤溶解性を向上させ、および/または780~830nmに強い吸収を持たせるための置換基を導入したものとして例えばJournal of General Chemistry, USSR, 46, 2075(1976)(アミノ基導入型);纖維高分子材料研究所研究発表会資料 昭和60年16

93、特開昭63-275584などのナフトロシアニン類化合物、Yがフェナントロ基である特開昭63-87282などのテトラフェナントロボルフィラジン類化合物がある。

これらの試みは、実用性のある半導体レーザー感応性色素を有機溶剤溶解性および/または780~830nmに強い吸収を持たせることの2点に主として着目して行なわれているが、これだけでは未だ実用上十分なものとは言えない。即ち例えば、光学的記録材料においては、上記2点のほかに反射率が高いこと、融点又は分解点があり高くないこと、それらのしきい値が高いこと、熱伝導率が低いこと、光、酸素に対する耐性が高いこと、 10^6 回以上の再生に耐えること等が必要であり、またレーザープリンターにおいては電荷輸送材料との組合わせにおいて高い電荷注入効率を得るための適当なイオン化ポテンシャルを持つこと、高感度の潜像を得るために増減衰が小さいこと、レーザー光、酸素に対する耐久性が高いことなどの性能が必要である。

7ページ(オクタアルコキシ基導入型);特開昭63-170462(アミノ基導入型);特開昭60-209583、特開昭63-270765、(チオエーテル導入型);特公昭59-1311(エーテル又はチオエーテル導入型)がある。又780~830nmに強い吸収を持たせるためフタロシアニンのベンゼン環に更に芳香族環を縮合し共役π電子の遷移エネルギーを小さくしたものとして例えば、次式(Ⅱ)

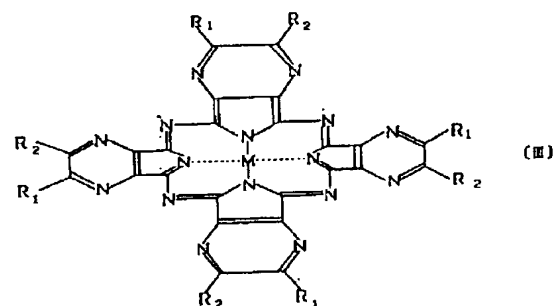


においてYがナフタレン環である特開昭61-25886、特開昭61-177288、特開昭61-268487、特開昭62-56191、特開昭62-122788、特開昭62-1000

(発明が解決しようとする課題)

本発明は前記事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、フタロシアニン類の基本構造であるベンゼン環をピラジン環に置き換えテトラピラジノボルフィラジンとし、更にそれらに置換基を導入することにより分子の基本構造に係る前記各種性能の改変された新規なテトラピラジノボルフィラジン誘導体を提供することにある。

本発明に係るテトラピラジノボルフィラジン誘導体と類似の構造を有する化合物は次式(Ⅲ)



において $R_1 = R_2 = H$ (Gal'pern, M.G.:

Luk'yanets, E.A., Zh. Obshch Khim. Vol. 39
No. 11, 2536~41, (1969年))


$R_1 = R_2 = CH_3$ (特開昭61-291187)

$R_1 = R_2 = C_2H_5$ (日本化学会第56年会(1988
年)講演予稿集2XII 835)

$R_1 = R_2 = CONH_2$ (SU-1132300(1984年))

$R_1 = t-Bu$, $R_2 = H$ (Gal'pern, M.G.:

Luk'yanets, E.A., Khim. Geterotsikl. Soedin.,
(6), 858-9, (1972年))

$R_1 = R_2 =$ , (日本化学会第57秋季年
会(1988年)講演予稿集40405)

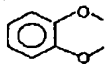
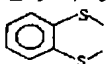
$R_1 = R_2 =$ , (同上)

$R_1 = R_2 = -C_5H_{10}-$, (R_1 と R_2 は末端で互
いに結合し環をなしている。日本化学会第57秋季
年会(1988年)、講演予稿集 40404)

のそれぞれの化合物があるが、これらは有機溶剤
溶解性、半導体レーザー応答性、その他において
未だ十分なものではない。

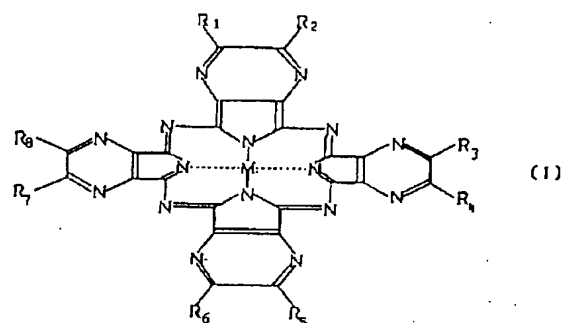
てもよい。)なる基を示す。ただし $R_1 \sim R_8$ が
すべて水素ではない。

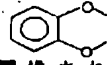
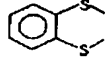
M は水素 (2H)、金属、金属酸化物、金属水
酸化物、アシル金属、アルコキシ金属、シロキシ
金属又は金属ハロゲン化物を示す。)で表わされ
るテトラピラジノボルフィラジン誘導体である。

一般式 (I) の $R_1 \sim R_8$ の基、すなわちフェ
ニル基、フリル基、チエニル基、フェノキシ基、
フェニルチオ基、 及び 
なる基は有機溶剤溶解性を発現させるため、(1) -
 R_a で表わされるアルキル基、(2) $-NR_bR_c$ 、
 $-NH R_d$ で表わされるアミノ基、(3) $-OR_e$ で
表わされるアルコキシ基、(4) $-SR_f$ で表わされ
るアルキルチオ基、(5) $-COOR_g$ で表わされる
エステル基などの置換基を有することが出来る。
ここで $R_a \sim R_g$ は酸素を中間に含んでも良い
 $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル基、ハロゲン化アルキ
ル基、アルケニル基、アラルキル基、アルカリル基、
複素環置換アルキル基又はアルキル置換複素環基
を示す。


(課題を解決するための手段)

本発明は、一般式 (I)



(式中 $R_1 \sim R_8$ は同一又は相異って、水素、ハ
ロゲン原子、アミノ基、置換フェニル基、置換フ
リル基、置換されていてもよいチエニル基、置換
されていてもよいフェノキシ基、置換されてい
てもよいアルキルオキシ基、置換されていてもよい
フェニルチオ基、置換されていてもよいアルキル
チオ基、又は R_1 と R_2 、 R_3 と R_4 、 R_5 と R_6 、
 R_7 と R_8 がそれぞれ一緒になって 
もしくは  (いずれも置換されてい

又式 (I) の M は水素 (2H)、金属、金属酸
化物、金属水酸化物、アシル金属、アルコキシ金
属、シロキシ金属又は、金属ハロゲン化物であり、
例えば Mg、AlCl、SiCl₂、Si(O

H)₂、Si(CH₃)₂、Si(OCH₃)₂、
Si(OSi(CH₃)₃)₂、Ca、TiO、
VO、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Z
n、Ga、Ge、ZrO、Nb、Mo、Ru、P
d、InCl、InBr、Sn、SnCl₂、S
nBr₂、SnI₂、Ta、Pb、Bi (ランタ
ニド) などを示す。

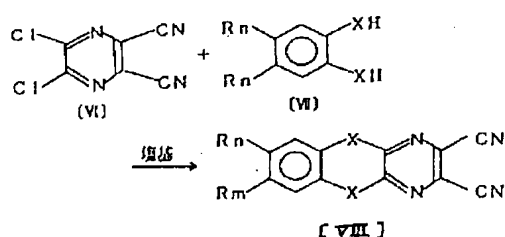
本発明のテトラピラジノボルフィラジン誘導体は
Frank H. Moser, Arthur L. Thomas 著、

「Phthalocyanines」(1983年 CRC PRESS);
Journal of Chemical Society, 911(1937);
Journal of the American Chemical Society, 85,
668(1963); Zhurnal Obshchei Khimii, 39, 2536
(1969); Journal of Heterocyclic Chemistry,
1403(1970)に記載されている様な従来公知の方法に
従がい前記の $R_1 \sim R_8$ で示される置換基を有し

てもよい2、3-ジシアノピラジン、或いはそのNH₃との反応生成物である置換基を有してもよい1、3-ジイミノ-2H-ピロロ(3,4-b)ピラジンと金属、金属酸化物、金属塩、金属ハロゲン化物あるいは何も用いず(M:水素(2H))として、要すればキノリン、トリクロルベンゼン、ジクロルベンゼン、クロルナフタレン等、高沸点不活性溶媒中で100~250℃に加熱して容易に製造することが出来る。金属、金属酸化物、金属塩、金属ハロゲン化物としては例えばMg、MgCl₂、MgO、AlCl₃、SiCl₄、TiCl₄、VCl₃、Cr(OAc)₂、MnO₂、Mn、FeCl₃、CoCl₂、NiCl₂、Ni、CuCl、CuCl₂、ZnCl₂、GaCl₃、GeCl₄、ZrCl₄、Nb-ハライド、Mo、RuCl₃、PdCl₂、InCl₃、InBr₃、Sn、SnCl₂、SnBr₂、SnI₂、Ta-ハライド、PbO、ランタニド・ハライド、ランタニド・アセテートなどが挙げられる。本発明の合成原料の1つである置換されてい

ロル-5、6-ジシアノピラジン(VI)

(Annalen Der Chemie, 600, 106 (1956); US Pat. 3879394 等)を1、2-ジヒドロキシベンゼンあるいは1、2-ベンゼンジチオール(VII)と反応させる。



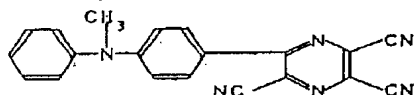
本発明化合物の構造はUV-VIS、元素分析により確認した。

(実施例)

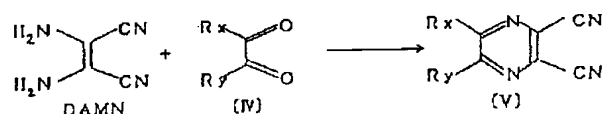
次に実施例を挙げて、本発明を更に説明する。

実施例1

2、3、5-トリシアノ-6-[p-(N-メチルアンリノ)フェニル]-ピラジン(次式)

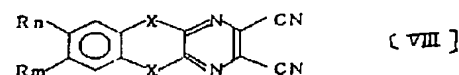


もよい2、3-ジシアノピラジン(V)はDAMNとジケトン(IV)を水、アルコールあるいは有機酸中で反応させることにより合成される。



ここでRx、Ryは、R₁とR₂、R₃とR₄、R₅とR₆、R₇とR₈を示し、R₁~R₈は前記と同じ意味を示す。ジケトン(IV)は、Organic Reactions、4、269(1949)、Organic Synthesis Coll. Vol.5 III 等に記載された従来公知の方法で製造される。

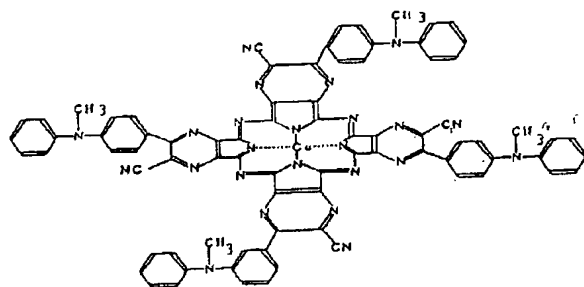
又、本発明のもう1つの合成原料である



(ここでXはO又はSを示し、Rn、RmはR₁とR₂、R₃とR₄、R₅とR₆、R₇とR₈を示し、R₁~R₈は前記と同じ意味を示す。)は次の様に公知の方法で製造される。2、3-ジク

1g(2.97mmol)と塩化第一銅0.15g(1.51mmol)をキノリン10mlに入れ冷却管の付いたフラスコ中、150℃で3時間攪拌した。室温まで放冷後、希HClで弱酸性にし濾過した。残渣を酢酸エチルで抽出し飽和NaHCO₃水、飽和NaCl水で洗浄した後硫酸マグネシウムで乾燥し、酢酸エチルを留去して下記の構造の黒色固体0.9gを得た。収率22% UVλmax 715nm(DMF)、元素分析:

| | 測定値 | 計算値 |
|----|------|-------|
| C | 67.5 | 68.18 |
| H | 3.7 | 3.41 |
| N | 23.8 | 23.87 |
| Cu | 4.4 | 4.51 |

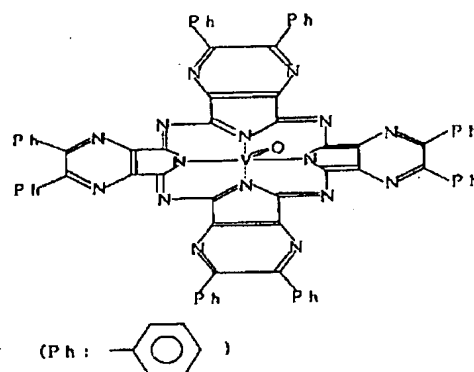


て200℃で30分攪拌した後熱時濾過した。N-メチルピロリドンによる操作をさらに2回行ない、下記の化合物を0.71g得た。収率48%
 UV λ_{max} 690nm (97%硫酸)。元素分析:

| | 測定値 | 計算値 |
|---|------|-------|
| N | 18.5 | 18.74 |
| V | 4.4 | 4.26 |

実施例 2

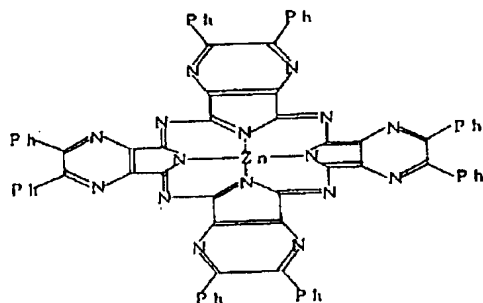
2、3-ジシアノ-5、6-ジフェニルピラジン1.41gと三塩化バナジウム0.40gおよびクロロナフタリン5mlの混合物を還流下に5時間、加熱、攪拌した。反応液を室温まで冷却した後、n-ヘキサン50mlを加えて濾過し、得られた固体にメタノール50mlを加えて還流下に1時間攪拌した後、熱時濾過した。得られた固体を0.5N塩酸50mlで洗浄、次に水、アセトンで洗浄した。さらに固体をN-メチルピロリドン50mlに加え



実施例 3

実施例2において、三塩化バナジウムを塩化亜鉛0.35gにかえて、同様の操作を行ない、下記の化合物を0.31g得た。収率21%、UV λ_{max} 690nm (97%硫酸)。元素分析:

| | 測定値 | 計算値 |
|----|------|-------|
| N | 18.4 | 18.78 |
| Zn | 5.3 | 5.48 |



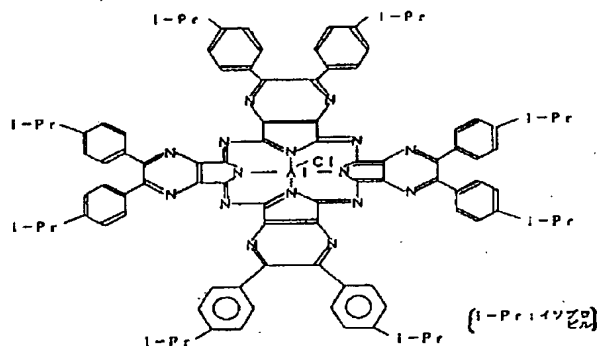
実施例 4、5

実施例2と同様にして中心金属がCu、SnC₁₂の色素を合成した。

実施例 6

2、3-ジシアノ-5、6-ビス(4-イソプロピルフェニル)ピラジン(m.p. 136-138℃)0.73gと塩化アルミ0.10gを用い、実施例2と同様の操作を行ない下記化合物を0.34g得た。収率45% UV λ_{max} 730nm (97%硫酸) λ_{max} 682nm (CHCl₃)、元素分析:

| | 測定値 | 計算値 |
|----|------|-------|
| N | 14.7 | 14.67 |
| Al | 1.9 | 1.77 |



実施例 9

2、3-ジシアノ-5、6-ビス(4-メトキシフェニル)ピラジン(m. p. 139-141℃) 0.70gと塩化第1銅0.06gを用い、実施例2と同様な操作を行ない下記化合物を0.31g得た。収率42%、UV λ_{max} 735nm (97%硫酸) λ_{max} 660nm (CHCl₃)、元素分析:

測定値 計算値

| | | |
|---|------|-------|
| N | 15.3 | 15.64 |
| V | 4.3 | 4.44 |

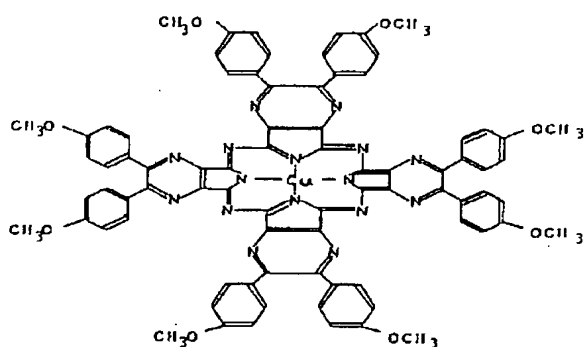


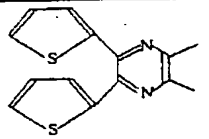
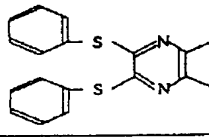
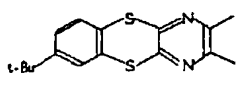
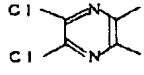
表-1

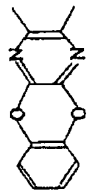
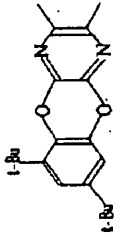
| 実施例 | 構造式 | M (単位) | 元素分析 (%) ()内計算値 | | 溶液の λ_{max} 97%硫酸 (nm) その他 ()内値 | |
|-----|-----|---|---------------------|------------------|--|-----------------------------|
| | | | N | M | | |
| 4 | | Cu (CuCl ₂) | 18.6 (18.80) | Cu:5.4 (5.33) | 684 | |
| 5 | | SnCl ₂ (SnCl ₄) | 16.7 (17.00) | Sn:9.2 (9.01) | 690 | |
| 7 | | Cu (CuCl ₂) | 14.7 (14.66) | Cu:4.3 (4.16) | 720 | 653 (CHCl ₃) |
| 8 | | VO (VOCl ₃) | 14.7 (14.73) | V:3.1 (3.34) | 725 | 668 (CHCl ₃) |

実施例 7、8、10～26

実施例2と同様にしてテトラピラジノボルフィラジン誘導体を合成した。実施例4、5を含めてそれらをまとめて表-1に示した。

| | | | | | | |
|----|--|---|-----------------|------------------|-----|-----------------------------|
| 10 | | VO (VOCl ₃) | 15.2 (15.61) | V:3.6 (3.55) | 715 | 675 (CHCl ₃) |
| 11 | | AlCl ₃ (AlCl ₃) | 15.1 (15.66) | Al:1.8 (1.89) | | |
| 12 | | Cu (CuCl ₂) | 21.1 (21.88) | Cu:4.0 (4.14) | 720 | |
| 13 | | SnCl ₂ (SnCl ₄) | 19.5 (20.22) | Sn:8.5 (7.14) | 672 | |
| 14 | | VO (VOCl ₃) | 21.4 (21.83) | V:3.2 (3.31) | 702 | |
| 15 | | AlCl ₃ (AlCl ₃) | 21.4 (21.90) | Al:1.7 (1.76) | 690 | |
| 16 | | Cu (CuCl ₂) | 13.3 (13.40) | Cu:4.0 (3.80) | 680 | |

| | | | | | |
|----|---|---|-----------------|--------------------|-----------------------------|
| 17 |  | Cu (CuCl) | 18.0 (18.07) | Cu:4.8 (5.12) | 740 |
| 18 |  | Cu (CuCl) | 15.0 (15.47) | Cu:4.2 (4.39) | 660 (THF) |
| 19 | . | VO (VOCl ₂) | 14.9 (15.44) | V:3.7 (3.51) | 672 (CHCl ₃) |
| 20 |  | Cu (CuCl) | 16.5 (16.48) | Cu:4.4 (4.68) | 685 |
| 21 |  | Cu (CuCl) | 27.5 (26.05) | Cu:7.5 (7.38) | 670 |
| 22 | . | SnCl ₄ (SnCl ₂) | 22.6 (22.72) | Sn:11.8 (12.04) | 640 |
| 23 | . | VO (VOCl ₂) | 24.4 (25.95) | V:6.3 (5.90) | 575 |

| | | |
|---|----------------------------|---|
| | | 641 (CHCl ₃) |
| 630 | 580 | 635 |
| Zn:6.8 (6.48) | V:5.0 (5.04) | V:3.3 (3.45) |
| 21.8 (22.19) | 23.6 (22.16) | 14.8 (15.35) |
| Zn (ZnCl ₂) | VO (VOCl ₂) | VO (VOCl ₂) |
|  | . |  |
| 24 | 25 | 26 |

t-Bu:タージナリ-ブチル

試験例

実施例19で合成したテトラピラジノボルフィラジン誘導体の薄膜の吸収スペクトルを島津スペクトロフォトメーター UV-240で測定した結果を表-2に示した。

表-2

| 実施例番号 | 薄膜のλmax (nm) |
|-------|--------------------|
| 19 | 684 710 (THF) 注 |

注() 内溶媒蒸気処理

〔発明の効果〕

本発明のテトラピラジノボルフィラジン誘導体は前記の様に簡単な操作で容易に製造することが出来、且つ、溶剤溶解性にすぐれ近赤外光ないし、可視光を効果的に吸収するため光学的記録媒体、電子写真、レーザープリンター用感光材料、酸化還元触媒、或いは花卉、切り花、食品の鮮度維持剤等として有効に利用することができる。